

Available online at www.sciencedirect.com**SciVerse ScienceDirect**

Procedia Engineering 27 (2012) 1618 – 1625

**Procedia
Engineering**www.elsevier.com/locate/procedia

2011 Chinese Materials Conference

Positron annihilation study of irradiated China domestic A508-3 steels

Xiangbing Liu^{a,b,*}, Rongshan Wang^a, Ai Ren^a, Xitao Wang^b, Yichu Wu^c,
Chonghong Zhang^d, Ping Huang^a, Jing Jiang^c, Shuxiao Li^b

^aCenter of Plant Life Management, Suzhou Nuclear Power Research Institute, Suzhou 215004, China^bState Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China^cDepartment of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072,^dChina Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, 730000 Lanzhou, China

Abstract

China domestic A508-3 steels are irradiated by protons with energy of 240 keV under the damage doses of 0.26 dpa, 0.50 dpa and 1.00 dpa, respectively. The results from positron lifetime spectrum analysis and microhardness test show that τ_1 , τ_2 lifetimes of A508-3 steels increase with increasing radiation dose. The variation of short lifetime value of τ_1 from 120 ps to 151 ps means that monovacancies and divacancies emerge in the steels after proton radiation. The variation of long lifetime value of τ_2 from 226 ps to 262 ps means that micro voids containing several vacancies are produced by radiation damage. The average diameter of voids under the three damage level is 0.41 nm, 0.45 nm, and 0.45 nm, respectively. Radiation hardening is due to the improvement of dislocation motion resistance which is caused by radiation defects such as vacancies, voids and possible copper enriched clusters.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Keywords: A508-3 steels; proton radiation; positron annihilation

国产 A508-3 钢辐照损伤的正电子湮没研究

刘向兵^{a,b,*}, 王荣山^a, 任爱^a, 王西涛^b, 吴奕初^c,
张崇宏^d, 黄平^a, 姜静^c, 李树肖^b

* Corresponding author. Tel.: +86-15952410998; fax: 0512-68602518.

E-mail address: xiangbingliu@yahoo.com.cn

- a 苏州热工研究院 电站寿命管理研究中心, 江苏 苏州 215004;
b 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083;
c 武汉大学 物理科学与技术学院, 湖北 武汉 430072;
d 中科院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000

摘要

采用 240keV 质子对 A508-3 钢辐照, 损伤注量分别达 0.26 dpa、0.5 dpa、1.0 dpa, 对损伤试样分别进行正电子湮没寿命谱测量和显微硬度测试, 结果表明: 随着损伤注量的增加, A508-3 钢的正电子寿命 τ_1 、 τ_2 呈上升趋势。短寿命成分 τ_1 由 120 ps 增加至 151 ps, 说明辐照后 A508-3 钢中产生单空位或双空位型基体缺陷。长寿命成分 τ_2 有 226 ps 增加至 262 ps, 说明质子辐照后钢中产生了由多空位组成的微孔型基体缺陷, 分别计算出质子辐照 0.26 dpa、0.5 dpa、1.0 dpa 后钢中微孔的平均直径为 0.41 nm、0.45 nm、0.45 nm。显微硬度测量结果表明辐照产生的空位、微孔等基体缺陷与可能的富 Cu 团簇缺陷提高了位错运动的阻力, 从而使材料产生辐照硬化现象。

关键词: A508-3 钢; 质子辐照; 正电子湮没

1. 引言

反应堆压力容器 (RPV) 是一回路冷却剂压力边界的关键部件, 也是反应堆内最大的且不可更换的部件, 它的寿命决定了整个核电站的寿命。RPV 的运行过程中除了承受高温、高压、流体冲刷、腐蚀等作用外, 强烈的中子辐照使材料的性能不断恶化, RPV 材料经受中子辐照后产生脆化效应, 韧性降低, 增加了脆性断裂的趋势。因此 RPV 材料的辐照脆化一直是国内外研究者十分关注的问题。已有研究表明 (见图 1), RPV 钢经中子辐照后损伤缺陷主要有三种^[1-4]: 1) 空位、空位-溶质原子对等基体缺陷 (MD-Matrix Defects); 2) 富 Cu 团簇 (CEC-Cu Enriched Clusters); 3) P 在晶界的偏聚。其中基体缺陷与富 Cu 团簇尺寸处于纳米尺度, 在材料的组织结构内作为第二相小颗粒, 阻碍位错的滑移, 而引起材料的强度、硬度提高, 并最终导致材料脆化。因此深入研究这些缺陷有助于建立适合国产 RPV 钢的辐照脆化理论和辐照脆化方程。

当前研究辐照损伤缺陷的先进表征手段主要包括^[5-7]: 高分辨透射电镜 (HRTEM)、三维原子探针 (3DAP)、正电子湮没谱学 (PAS) 等, 各种方法都有自己独特的优点和不足。HRTEM 很难分辨小于 1 nm, 并与铁素体基体保持共格的富 Cu 团簇, 最近发展的 3DAP 可以获得纳米三维空间内不同元素原子的分布情况, 分辨率接近原子尺度, 在研究纳米尺度原子团簇的析出、合金元素在界面上的偏聚等问题时有着其它测试设备无法替代的作用^[8-13]。但其不能给出空位、空位-溶质原子对等基体缺陷的信息。正电子湮没谱学是近几十年发展的核技术研究新方法, 它反映正电子所在处电子密度或电子动量分布的信息, 具有对原子尺度缺陷十分敏感的特点, 可探测极低浓度 (>1 ppm) 的微小缺陷 (>0.1 nm)。许多研究者采用正电子湮没谱学研究了 RPV 钢及其模拟钢的辐照损伤^[14-18], 当前国际上研究最为活跃的日本东北大学材料研究所和欧洲比利时核材料科学研究所, 前者注重探讨中子辐照产生富 Cu 团簇而导致材料脆化的本质, 后者注重研究实际 RPV 钢的辐照硬化与正电子参数之间的关系。例如, Nagai 等采用符合多普勒 (CDB) 技术研究了模拟合金 Fe-Cu 的中子辐照效应, 实验发现快中子辐照后 CDB 曲线出现明显的铜信号, 即出现超细铜沉淀, 他们认为这是 RPV 钢辐照导致脆化的主要原因。Lambrecht 采用 CDB、寿命谱测试 (PAS) 研究了 Fe-Cu、Fe-Mn-Ni、Fe-Mn-Ni-Cu 以及实际 RPV 钢中子辐照后寿命参数的变化。

至今, 富 Cu 团簇与基体缺陷导致 RPV 钢的硬化和脆化已开展了大量的研究, 早期运行核电站用钢许多采用高 Cu 钢 (如 3.0%Cu), 理论和实验已证实富 Cu 团簇是导致 RPV 钢的硬化和脆化的主要原因。然而, 关于中子辐照产生的基体损伤与富 Cu 团簇的类型、大小、形貌、及其形成机理目前仍不清楚。本文通过测试国产 A508-3 钢质子辐照损伤后的正电子寿命参数变化, 推测材料的缺陷变化规律, 并分析缺陷对材料力学性能的影响。

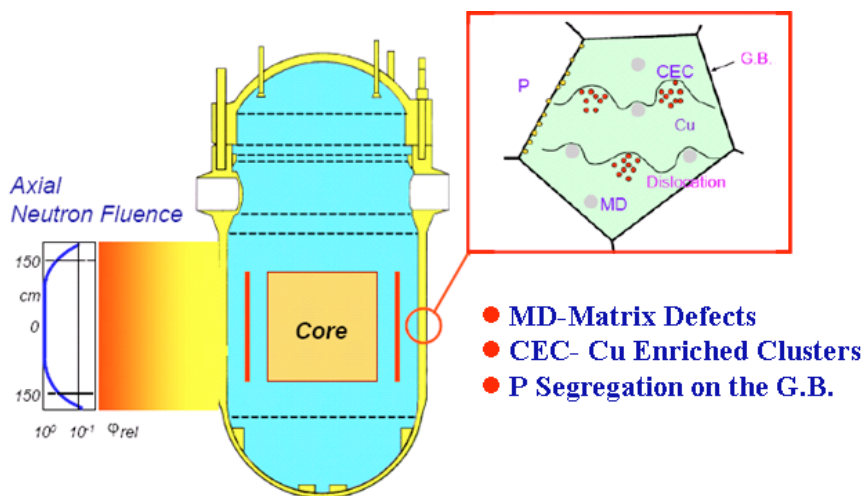


图 1. RPV 中子辐照损伤缺陷图

Fig. 1. Schematic diagram of RPV steels irradiated by neutrons

2. 实验原材料与实验方法

2.1. 原材料

实验原材料是国产的 A508-3 钢，其主要成分如表 1 所示，A508-3 钢的制造工艺为：冶炼-锻造-锻后热处理-调质处理。调质处理工艺为：850~925 °C 保温 6 小时后淬火，然后在 635~665 °C 保温 12 小时后空冷。

表 1 A508-3 钢的化学成分 (wt%)

Table 1 Chemical composition of A508-3 steels (wt%)

C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu	Mo	V
0.167	0.193	1.35	0.002	0.005	0.086	0.738	0.027	0.481	0.007

2.2. 实验方法和仪器

2.2.1. 质子辐照

质子辐照在中科院近代物理研究所的 320kV 高电荷态离子综合研究高压平台上进行，辐照试样尺寸为 10 mm × 5 mm × 0.8 mm，样品表面经机械抛光成镜面。辐照条件：240 keV 的 H⁺ 辐照注量达 1.25 × 10¹⁷ ions·cm⁻²、2.5 × 10¹⁷ ions·cm⁻²、5.0 × 10¹⁷ ions·cm⁻²，经 TRIM-2006 程序计算得到上述质子辐照产生的位移损伤分别为 0.26 dpa、0.50 dpa、1.00 dpa。

2.2.2. 正电子寿命测试

正电寿命测试在武汉大学正电子实验室进行。所用仪器为快-快符合正电子湮没寿命谱仪，探测器为 BaF₂ 闪烁体。采用 ²²Na 源测量，源强 1.3 MBq，时间分辨率可达 175 ps。在实验测量中，

样品和放射源采用三明治夹心结构，即用两片相同的样品夹住正电子源，以保证绝大部分正电子在待测样品中湮没。

2.2.3. 显微硬度测试

辐照后试样在 LEICA VMHT30 显微硬度仪上进行测试，加载 25 g。

2.2.4. TEM 观察

TEM 在日本 JEOL 公司生产 JEM-2100F 透射电镜上进行，设备工作的电压为 200 kV。

3. 实验结果与分析

3.1. A508-3 钢的原始组织

图 2 a 表明经过调质处理后 A508-3 钢的组织为板条状贝氏体组织，图 2 b 表明碳化物呈棒状或粒状分布在铁素体板条间。图 2 b 中黑色岛状物主要是位错密集区（位错马氏体）。

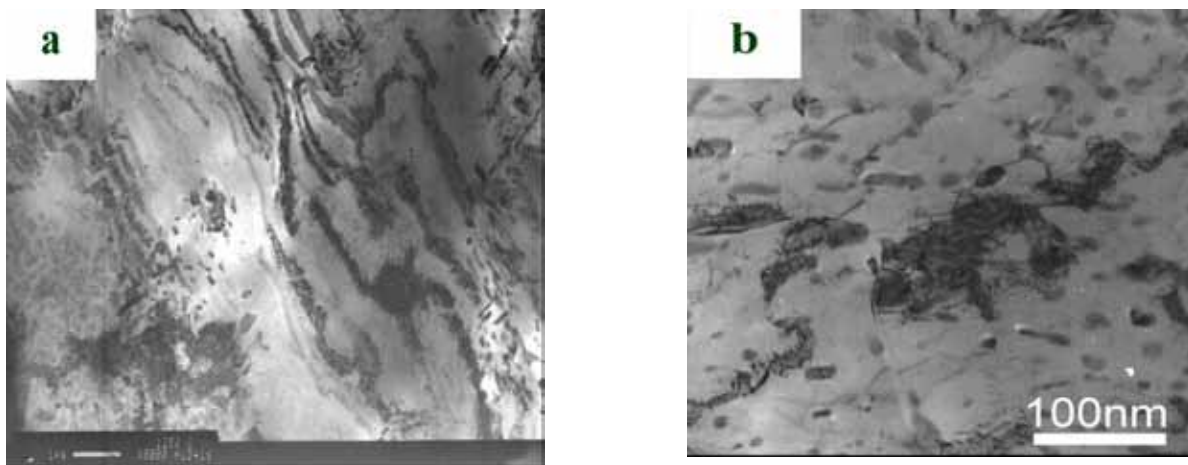


图 2. A508-3 钢的原始组织

Fig. 2. Microstructures of A508-3 steels

3.2. 正电子寿命

3.2.1. 正电子与固体的作用

具有一定能量的正电子射入固态物质以后，由于正电子带正电，故在固体中正电子受到同样带正电的原子实强烈的排斥。正电子通过与原子实以及电子的非弹性碰撞而很快损失动能，在约 1~3 皮秒 (ps) 内慢化到热能。热化后正电子能量为 $3 k_B T / 2$ ，室温下为 0.025 eV。热化后的正电子在固体中扩散，在扩散过程中会与电子发生自由湮没，也可能被一个空位型缺陷捕获后湮没。正电子注入固体后，通过与原子核和电子相互作用损失能量而热化，然后在其中扩散和被缺陷捕获，正电子在固体中的热化、扩散和被缺陷捕获的图像如图 3 所示，这是因为材料中空位型缺陷缺少了带正电的原子实，常呈负电性，故能捕获正电子。

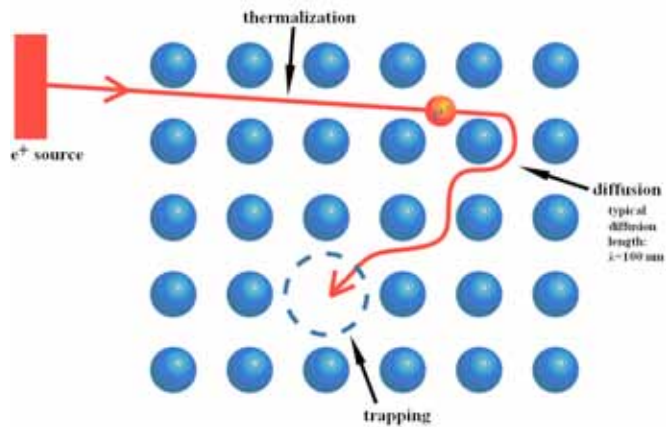


图 3. 正电子在固体中的热化、扩散和被缺陷捕获的图像

Fig. 3. Thermalization, diffusion and trapping of positron in solids

3.2.2. 正电子寿命谱测试

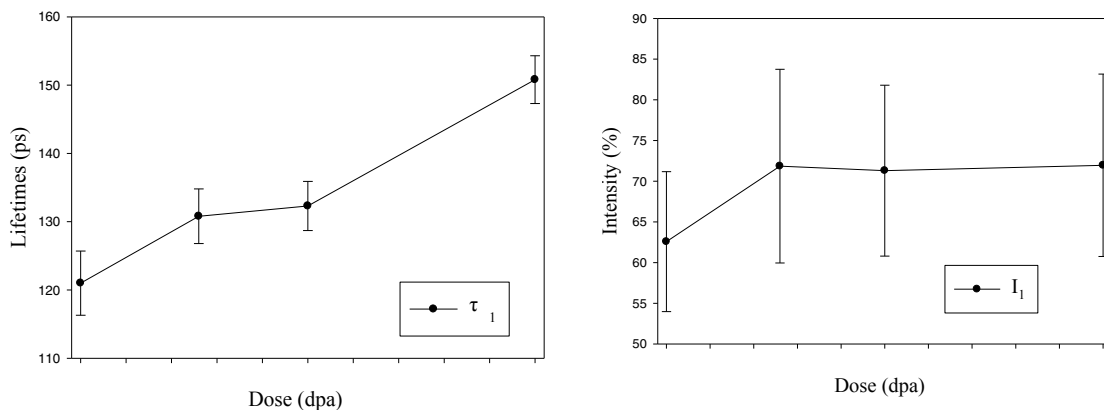


图 4. 正电子寿命 τ_1 与强度 I_1 随注量的变化

Fig. 4. Dose dependence of positron lifetimes τ_1 and relative intensity I_1

图 4 表明：短寿命成分 τ_1 随着辐照注量增加而升高，初步分析认为：辐照损伤后在样品中产生的少量单空位或双空位，这些空位随着注量的增加尺寸变大，同时 I_1 随着注量增加呈现先增大后趋于平缓的趋势，这表明空位缺陷的数目也是随着注量增加呈现先变多后趋于饱和的趋势（ I_1 稳定在 70% 左右）。

图 5 表明：长寿命成分 τ_2 随着注量增加而增大，但其强度 I_2 却降低。正电子寿命 τ_2 也与样品中的氢气泡（微孔）尺寸相关，微孔尺寸越大，正电子寿命 τ_2 随也越大。因此，随着辐照注量的增加，注入质子在 A508-3 钢聚集形成的氢气泡变大，导致正电子寿命 τ_2 随辐照注量增加而增大，较大的微孔聚集了较多的质子，使微孔的浓度（相对强度）随辐照注量增加而变小。

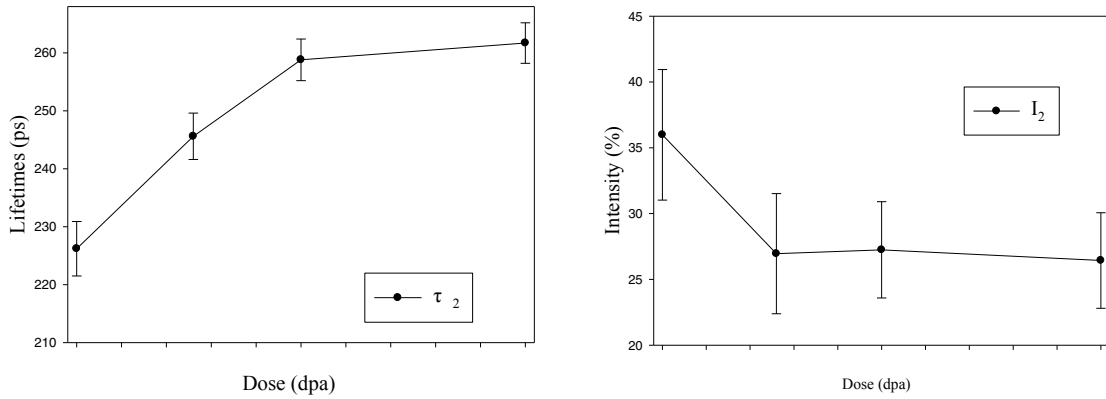
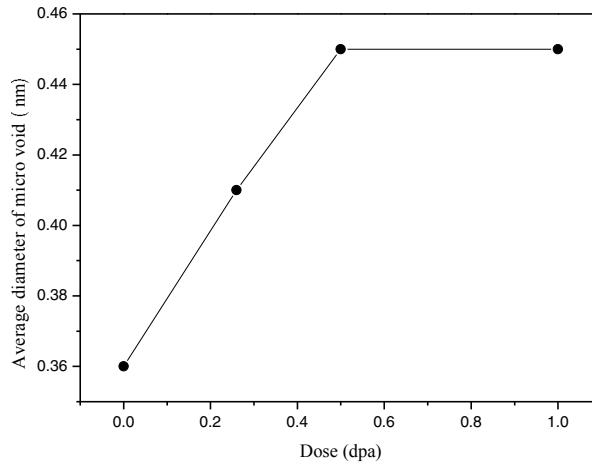
图 5. 正电子寿命 τ_2 与强度 I_2 随注量的变化Fig. 5. Dose dependence of positron lifetime τ_2 and relative intensity I_2 

图 6. 微孔平均直径随辐照注量的变化

Fig. 6. Dependence of average void diameter on dose

由正电子长寿命 τ_2 可以计算微孔的尺寸大小。依据式 (1)、式 (2) ^[19] 可估算出辐照不同注量条件下的微孔尺寸。图 6 给出了由正电子湮没寿命 τ_2 得到的微孔尺寸随辐照质子注量的变化曲线。由图可见, 随质子辐照注量增加微孔尺寸逐渐变大而趋于稳定, 在 0.26 dpa、0.50 dpa、1.00 dpa 注量下分别达到 0.41 nm、0.45 nm、0.45 nm。

$$Rv = (N)^{\frac{1}{3}} Rws \quad (1)$$

$$Rws = 2.67 a_0 \quad (2)$$

式中:

a_0 为波尔半径, 值为 0.0529166 nm;

N 为微孔中的空位数目。

3.3. 显微硬度

表 2 可以看出随着辐照注量的增加, 材料的显微硬度在升高, 说明材料出现辐照硬化, 这一方面是由于空位、微孔等基体缺陷的出现, 提高了位错在基体中运动阻力; 另一方面是质子辐照后产生富 Cu 团簇, 在基体中起到了弥散强化的作用, 从而使材料的硬度增加。前者基于上述正电子的研究的结果已经可以证实, 后者主要依据前人的研究而推测其为可能的强度贡献因素, 关于富 Cu 团簇的对材料辐照硬化的贡献研究今后还需进一步通过高分辨电镜技术分析确认。

表 2 辐照注量与 A508-3 钢显微硬度的关系

Table 2 Relationships between dose and microhardness of A508-3 steels

Dose	1st	2nd	3rd	4th	5th	6th	7th	Average
0 dpa	216.0	270.1	234.8	228.3	225.1	252.5	245.2	238.9
0.26 dpa	268.0	303.9	299.0	294.3	262.0	262.0	321.9	287.3
0.5 dpa	270.1	308.9	344.5	363.0	319.2	335.7	282.9	317.8
1.0 dpa	383.1	296.7	278.5	356.7	294.3	404.9	332.9	335.3

4. 结论

1. 国产 A508-3 钢的原始组织呈现板条状贝氏体组织, 碳化物呈棒状或粒状分布于铁素体板条间。
2. 辐照后材料的正电子寿命 τ_1 、 τ_2 随辐照注量的增加呈现上升的趋势, τ_1 随辐照注量的增加而上升说明随着辐照注量的增加, 钢中有单空位或双空位产生, 并在数量上逐渐增多并趋于饱和。 τ_2 随辐照注量的变化规律说明辐照后钢中微孔的平均直径随着注量增加呈现先增加后稳定的趋势, 在 0.26 dpa、0.50 dpa、1.00 dpa 损伤量下微孔直径分别达到 0.41 nm、0.45 nm、0.45 nm
3. A508-3 钢经质子辐照后其显微硬度随着注量的增加而上升, 这主要是由于辐照产生的空位、微孔等基体缺陷 (或与可能存在富 Cu 团簇缺陷一起) 对位错运动起到了钉扎的作用, 从而使材料的硬度上升, 产生辐照硬化现象。

Acknowledgements

We would like to thank to National Science Foundation of China (Research contracts No. 51071111), to the staff members of 320 kV High-voltage Experimental Platform in Lanzhou for their close cooperation.

References

- [1] Kumar PA, Wirth BD, Sterne PA, Howell RH, Odette GR. Composition and magnetic character of nanometre-size Cu precipitates in reactor pressure vessel steels: implications for nuclear power plant lifetime extension. *Philosophical Magazine Letters* 2002;**82**(11): 609-615.
- [2] Phythian WJ, English CA. Microstructural evolution in reactor pressure vessel steels. *Journal of Nuclear Materials* 1993;**205**: 162-177.
- [3] Odette GR, Lucas GE. Recent progress in understanding reactor pressure vessel steel embrittlement. *Radiation Effects and Defects in Solid* 1998;**144**: 189-231.
- [4] Miller MK, Nanstad PK, Sokolov MA, Russel KF. The effects of irradiation, annealing and reirradiation on RPV steels. *Journal of Nuclear Materials* 2006;**351**: 216-222.
- [5] Miller MK, Wirth BD, Odette GR. Precipitation in neutron-irradiated Fe-Cu and Fe-Cu-Mn model alloys: a comparison of APT and SANS data. *Materials Science and Engineering* 2003;**353**: 133-139.
- [6] Toyama T, Nagai Y, Tang Z, Hasegawa M, Almazouzi A, Walle EV, et al. Nanostructural evolution in surveillance test specimens of a commercial nuclear reactor pressure vessel studied by three-dimensional atom probe and positron annihilation. *Acta Materialia* 2007; **55**: 6852-6860.
- [7] Slugen V. Defects investigation in neutron irradiated reactor steels by positron annihilation. *Nuclear Engineering and Design*; 2005; **235**: 1961–1967.
- [8] Miller MK, Fobes RG. Atom probe tomography. *Materials Characterization* 2009; **60**: 461-469.
- [9] Cerezo A, Clifton PH, Galtrey MJ, Humphrey CJ, Kelly TF, Larson DJ, et al. Atom probe tomography today. *Materials Today* 2007; **10**(12):36-42.
- [10] Zhou BX. Three dimensional atom probe-an instrument for microstructure investigation of materials with analyzing atoms one by one. *Chinese Journal of Nature* 2005; **27**(3): 125-129.
- [11] Miller MK, Chernobaeva AA, Shtrombakh YI, Russel KF, Nanstad RK, Erak DY, et al. Evolution of the nanostructure of VVER-1000 RPV materials under neutron irradiation and post irradiation annealing. *Journal of Nuclear Materials* 2009; **385**: 615-622.
- [12] Cerezo A, Larson DJ, Smith GDW. Progress in the atomic-scale analysis of materials with the three-dimensional atom probe. *Mrs Bulletin* 2001;**26**: 102-107.
- [13] Meslin E, Raduguet B, Pareige P, Barbu A. Kinetic of solute clustering in neutron irradiated ferritic model alloys and a French pressure vessel steel investigated by atom probe tomography. *Journal of Nuclear Materials* 2010; **399**: 137-145.
- [14] Nagai Y, Tang Z, Hasegawa M, Kanai T, Saneyasu M. Irradiation-induced Cu aggregations in Fe: an origin of embrittlement of reactor pressure vessel steels. *Physical Review B* 2001; **63**:134110.
- [15] Nishiyama Y, Onizawa K, Suzuki M, Anderegg JW, Nagai Y, Toyama T, et al. Effects of neutron-irradiation-induced intergranular phosphorus segregation and hardening on embrittlement in reactor pressure vessel steels. *Acta Materialia* 2008; **56**: 4510–4521.
- [16] Zeman A, Debarberis L, Kupca L, Acosta B, Kytka M, Degmova J. Study of radiation-induced degradation of RPV steels and model alloys by positron annihilation and Mossbauer spectroscopy. *Journal of Nuclear Materials* 2007; **360**: 272–281.
- [17] Lambrecht M, Malerba L, Almazouzi A. Influence of different chemical elements on irradiation-induced hardening embrittlement of RPV steels. *Journal of Nuclear Materials* 2008; **378**: 282-290.
- [18] Lambrecht M, Almazouzi A. Positron annihilation study of neutron irradiated model alloys and of a reactor pressure vessel steel. *Journal of Nuclear Materials* 2009; **385**: 334-338.
- [19] Zhu SY, Zheng YN, Polat A, Xu YJ, Zhou DM, Wang ZQ, et al. Temperature and dose dependences of radiation damage in modified stainless steel. *Journal of Nuclear Materials* 2005; **343**: 325-329.